

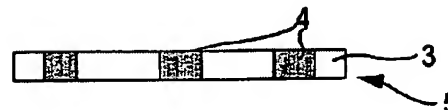
Monolithic micro-structured ceramic body

Patent number: DE19643148
Publication date: 1998-04-23
Inventor: ROSSNER WOLFGANG DR ING (DE); AHNE STEPHAN DIPL ING (DE)
Applicant: SIEMENS AG (DE)
Classification:
- **international:** C04B35/00; B32B3/02; B32B18/00; H01L41/083; H01L41/24
- **european:** B32B18/00; H01L41/24
Application number: DE19961043148 19961018
Priority number(s): DE19961043148 19961018

Report a data error here

Abstract of DE19643148

A novel ceramic body (5) has a microstructure formed by regions (4) which have a higher density than other regions (3) and which form a one- or two-dimensional pattern extending vertically to a pattern plane which is approximately congruent over the entire body thickness. Preferably, the ceramic body is a flat ceramic layer (5) or foil with a microstructure having a pattern aspect ratio of greater than 1 and a lateral structure width of 5-1000 nm, the higher density regions (4) preferably having one or more properties (optical transmission, polarisation, piezoelectric or pyroelectric effect strength, thermal, acoustic or electrical conductivity or gas or liquid permeability) different from the typical ceramic properties of the other regions (3). Also claimed is a method of producing the ceramic body (5), in which the higher density regions (4) are defined by addition of a sintering aid to the unsintered ceramic to form, after sintering, a microstructure having regions with higher density than other regions (3).



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Patentschrift
10 DE 196 43 148 C 2

51 Int. Cl.⁷:
C 04 B 35/00
B 32 B 3/02
B 32 B 18/00
H 01 L 41/083
H 01 L 41/24

21 Aktenzeichen: 196 43 148.4-45
22 Anmeldetag: 18. 10. 1996
43 Offenlegungstag: 23. 4. 1998
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 28. 8. 2003

D7

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:
EPCOS AG, 81669 München, DE

74 Vertreter:
Epping, Hermann & Fischer GbR, 80339 München

72 Erfinder:
Rossner, Wolfgang, Dr.-Ing., 83607 Holzkirchen, DE;
Ahne, Stephan, Dipl.-Ing., 91341 Röttenbach, DE

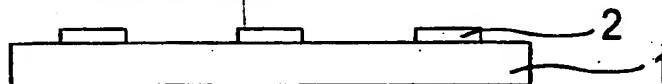
56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

US 53 08 422
US 51 37 776
WO 88 08 360

DE-Z.: HCT thermodule/Firmenschrift der Hoechst
Ceram Tec (1993);

54 Herstellverfahren für keramische Körper mit Mikrostruktur und Verwendungen

57 Verfahren zur Herstellung eines keramischen Körpers (5) mit Mikrostruktur, bei dem erste Bereiche (4) höherer Dichte durch Zugabe eines Sinterhilfsmittels (2) zu einer ungesinterten Keramik (1) definiert werden, bei dem zweite Bereiche niedriger Dichte durch Nichtzugabe von Sinterhilfsmittel vorgesehen werden, bei dem die ungesinterte Keramik (1, 2), in der die genannten ersten und zweiten Bereiche definiert sind, zum keramischen Körper (5) gesintert wird, und bei dem sich nach dem Sintern im keramischen Körper dort, wo Sinterhilfsmittel zugegeben wurde, Bereiche (4) mit einer gegenüber den übrigen Bereichen (3) höheren Dichte ausbilden, die die Mikrostruktur darstellen.



DE 196 43 148 C 2

DE 196 43 148 C 2

Beschreibung

[0001] Strukturierte, funktionskeramische Schichten aus Piezokeramik, Ferroelektrika oder keramischen Leuchtstoffen werden für ortsaufgelöste Anwendungen als Sensor- oder Aktorarrays benötigt. Zur Strukturierung werden durchgehende Schichten in lateral nebeneinander angeordnete Einzelelemente zerlegt. Bei keramischen Dünnschichten können dazu aus der Mikroelektronik bekannte lithographische Verfahren angewendet werden. Bei keramischen Dickschichten mit einer Dicke von mehr als 100 µm kann die Strukturierung nach der Schichterzeugung meist nur durch mechanisches Trennen, wie beispielsweise Sägen, erfolgen.

[0002] Desweiteren sind keramische Verfahren bekannt, bei denen die keramische Rohmasse in strukturierte Kunststoffmatrizen gegossen wird. Während des Sinterns verbrennt diese Kunststoffmatrize oder verflüchtigt sich anderweitig, wobei die Matrizenform weitgehend in der gegossenen Keramik als Negativform erhalten bleibt. Diese Technik beschränkt sich allerdings auf relativ große Strukturen mit niedrigen Aspektverhältnissen.

[0003] Aus der US 5 137 776 ist ein keramischer Körper mit einem geordneten Muster an Hohlräumen bekannt, die durch Einlaminieren eines ausbrennbaren Musters zwischen keramischen Grünfolien und anschließendes Sintern erzeugt werden.

[0004] Aus der WO 88/08360 ist ein Verfahren zum Herstellen eines keramischen Körpers mit darin angeordneten Hohlräumen bekannt, bei dem Grünfolien mit Hilfe eines Flüssigkeitsstrahls erodiert und anschließend zusammengesintert werden.

[0005] Ein weiteres Problem bei bekannten strukturierten, keramischen Schichten besteht darin, daß die zunächst aufgetrennten, keramischen Einzelelemente keinen Zusammenhalt besitzen, so daß die Struktur auf irgendeine Weise fixiert werden muß, beispielsweise durch Befestigung auf einem Substrat oder durch Auffüllen der Zwischenräume mit einem Hilfsstoff.

[0006] Weiterhin sind zur Herstellung strukturierter Keramikschichten auch integrierte Verfahren bekannt. Durch gerichtetes, anisotropes Aufdampfen von Alkalihalogenidleuchtstoffen auf vorstrukturierte Substrate werden Leuchtstoffschichten erhalten, die Strukturversetzungen aufweisen. Wird außerdem ein Substrat mit geringem Wärmeausdehnungskoeffizienten gewählt; so können die Strukturversetzungen in der Leuchtstoffschicht beim Abkühlen Risse ausbilden, so daß bei einer Rasterstruktur die Leuchtstoffschicht in vollständig voneinander getrennte Einzelelemente zerfällt. Diese Art der Strukturierung ist jedoch für die meisten Keramiken nicht geeignet und führt außerdem zu Einzelelementen, die ungenügend durch nur geringe Abstände voneinander getrennt sind.

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Herstellverfahren für eine monolithische, strukturierte Keramik anzugeben.

[0008] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind den weiteren Ansprüchen zu entnehmen.

[0009] Der so hergestellte, keramische Körper zeichnet sich durch eine Mikrostruktur aus, die durch Bereiche mit einer gegenüber den übrigen Bereichen höheren Dichte gebildet wird. Die Mikrostruktur stellt zum Beispiel ein zweidimensionales Muster dar, das sich vertikal zur Musterebene annähernd deckungsgleich über die gesamte Dicke des keramischen Körpers erstreckt. Jede Schnittebene des Körpers parallel zu der Musterebene des ein- oder zweidimensionalen Musters weist daher annähernd das gleiche Muster auf.

[0010] Der keramische Körper kann flach als Schicht oder Folie ausgebildet sein, bei der das zweidimensionale Muster in der Folienebene angeordnet ist. Der keramische Körper kann aber auch ein massiver Körper mit Raumform sein. Das zweidimensionale Muster bzw. dessen Musterebene kann dabei parallel zu einer Hauptoberfläche oder auch parallel zu einer der kleineren Oberflächen des massiven Körpers angeordnet sein.

[0011] Vorteil des erfindungsgemäß hergestellten keramischen Körpers ist dessen monolithischer Aufbau, der gute mechanische Eigenschaften des Körpers garantiert. Die Mikrostruktur ist in den Körper integriert und wird im wesentlichen durch Bereiche unterschiedlicher Dichte gebildet. Neben dem Unterschied in der Dichte unterschiedlicher Bereiche der Mikrostruktur können sich die Bereiche auch in anderen, direkt oder indirekt von der Dichte abhängigen Eigenschaften unterscheiden. Direkt mit zunehmender Dichte erniedrigt sich die Porosität einer Keramik. Diese wiederum ist direkt für die Lichtdurchlässigkeit von transluzenten Keramiken verantwortlich.

[0012] Eine niedrigere Dichte hat auch eine niedrigere Wärmekapazität und eine niedrigere Wärmeleitung zur Folge. Eine niedrigere Dichte beeinflusst die Impedanz und damit auch die piezoelektrischen Eigenschaften einer piezoelektrischen Keramik, wie beispielsweise Kopplungsfaktor, Gütefaktor und piezoelektrischer Koeffizient. Auch die Polarisierbarkeit einer ferroelektrischen Keramik kann von der Dichte abhängig sein. Ebenso ist die Leitfähigkeit gegenüber Wärme oder Schall sowie bei leitfähigen Keramiken auch gegenüber Strom von der Dichte abhängig. Auch die Durchlässigkeit für Gase und Flüssigkeiten variiert mit der Dichte. Allgemein läßt sich mit der Erfindung bezüglich der genannten Eigenschaften ein anisotropes Verhalten erzielen.

[0013] Mit der Erfindung gelingt es also, einen bezüglich unterschiedlichster Eigenschaften integriert strukturierten, keramischen Körper zu erhalten. In einer Ausgestaltung des Körpers weist das Muster der Mikrostruktur ein Aspektverhältnis von mehr als 5 auf. Das heißt, die Tiefe des zweidimensionalen Musters ist hoch gegenüber den lateralen Strukturabmessungen in der Musterebene. Die lateralen Strukturabmessungen, bei einer gerasterten Struktur, beispielsweise der Rasterabstand, kann dabei in weiten Breiten variiert werden, beispielsweise zwischen 5 und 1000 µm. Vorzugsweise weist der keramische Körper eine regelmäßige Mikrostruktur auf. Beispielsweise sind diskrete Bereiche von relativ hoher Dichte lateral so verteilt nebeneinander angeordnet, daß ein regelmäßiges, zweidimensionales Muster entsteht, bei dem die Bereiche höherer Dichte vollständig von Bereichen niedrigerer Dichte umgeben sind. Auf diese Weise können die Bereiche hoher Dichte diskrete Einzelelemente eines keramischen Bauelements darstellen, bei denen die mit der Dichte verbesserte Eigenschaft der Funktionskeramik genutzt wird.

[0014] Erfindungsgemäß werden die Bereiche höherer Dichte im Herstellverfahren durch spezifische und gezielte Zugabe von Sinterhilfsmitteln zu keramischer Rohmasse oder zu keramischen Grünfolien erreicht, die anschließend gesintert werden. Die Bereiche der Keramik, die mit Sinterhilfsmitteln versehen sind, zeigen eine beschleunigte oder verbesserte

Sinterung, so daß diese Bereiche nach der Sinterung eine höhere Dichte aufweisen.

[0015] Erfindungsgemäß wird beispielsweise eine Grünfolie in herkömmlicher Weise gezogen oder gegossen. Die Zugabe der Sinterhilfsmittel erfolgt durch Aufbringen der Sinterhilfsmittel auf die Grünfolie, beispielsweise durch Aufdrucken, Aufsprühen oder sonstige Verfahren, die zur Herstellung eines Musters geeignet sind. Bei dieser Ausführung ist es von Vorteil, das Sinterhilfsmittel in flüssiger Form aufzubringen, beispielsweise als Flüssigkeit oder als Lösung. Auch eine pastenartige Konsistenz des Sinterhilfsmittels ist zum strukturierten Aufbringen geeignet. Die Menge der Flüssigkeit bzw. des Sinterhilfsmittels ist dabei so bemessen, daß eine zwar ausreichende aber doch möglichst geringe Menge des Sinterhilfsmittels auf die Keramik aufgebracht wird. Auf diese Weise lassen sich scharfe Strukturen erzeugen. Das Sinterhilfsmittel kann oberflächlich auf die Grünfolie aufgebracht werden oder durch seine vorzugsweise flüssige Beschaffenheit auch in die Grünfolie eindringen. Bei oberflächlicher Aufbringung auf die Grünfolie erfolgt die Diffusion des Sinterhilfsmittels durch die gesamte Folie hindurch, so daß sich die durch die Zugabe von Sinterhilfsmittel definierten Bereiche höherer Dichte durch die gesamte Dicke der Grünfolie hindurch erstrecken.

[0016] Aus Grünfolien, auf die Sinterhilfsmittel entsprechend dem Muster für die Mikrostruktur aufgebracht wurde, lassen sich durch Stapeln, Laminieren und gemeinsames Sintern auch massive keramische Körper mit einer Mikrostruktur herstellen. Mehrere Folien werden dazu mit Sinterhilfsmittel im gleichen Muster versehen und bündig so übereinander gestapelt, daß die Muster deckungsgleich übereinander liegen. Auf diese Weise ist gewährleistet, daß das Sinterhilfsmittel nicht durch Diffusion die gesamte Dicke des Körpers durchdringen muß. Dadurch werden besonders scharfe Strukturen bei massiven Körpern erhalten, die hohe Aspektverhältnisse von bis zu 100 aufweisen können. Das Laminieren erfolgt in an sich bekannter Weise, wobei gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von Bindemitteln der Stapel unter Druck und gegebenenfalls unter erhöhter Temperatur zusammengepreßt wird. Da während des Sinterns sämtliches Bindemittel verbrennt oder sich verflüchtigt, wird auch auf diese Weise ein monolithischer, keramischer Körper erhalten, der eine hohe mechanische Stabilität besitzt.

[0017] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden zunächst keramische Grünfolien erzeugt, bei denen das Sinterhilfsmittel schon Bestandteil der keramischen Rohmasse ist und daher homogen in der Masse und damit in jeder Grünfolie verteilt ist. Werden solche keramische Grünfolien mit Sinterhilfsmitteln alternierend mit Grünfolien gestapelt, die kein Sinterhilfsmittel enthalten, so wird durch Laminieren und gemeinsames Sintern eines solchen Stapels ein monolithischer, keramischer Körper mit Mikrostruktur erhalten, wobei die Mikrostruktur eine Schichtstruktur mit abwechselnden Schichten höherer und niedrigerer Dichte ist. Durch Variation der Dicke der Grünfolien bzw. durch geeignete Reihenfolge der Stapelung können so unterschiedlichste Schichtstrukturen mit gleichen oder unterschiedlichen Schichtdicken erzeugt werden. Da die Dicke einer Grünfolie zum Beispiel zwischen 10 und 1000 µm gewählt werden kann, können auch auf diese Weise keramische Körper mit Mikrostruktur erhalten werden, bei denen die minimale laterale Abmessung (Schichtdicke der Einzelschichten) bei 10 µm abzüglich des Sinterschrumpfs liegt.

[0018] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird ein solcher Stapel Grünfolien mit Schichtstruktur nach dem Laminieren vertikal zu den Folienebenen in Platten oder Schichten zerteilt. Diese Platten weisen nun ein in der Plattenebene liegendes Streifenmuster auf. Durch Laminieren mehrerer solcher Platten, gegebenenfalls in Abwechslung mit homogenen Grünfolien, können zweite Stapel erhalten werden, die durch Sintern in einem keramischen Körper mit einer komplexeren Mikrostruktur überführt werden können. Werden die Platten beispielsweise alternierend mit homogenen Grünfolien ohne Sinterhilfsmittel gestapelt, so wird nach Laminieren und Sintern ein keramischer Körper erhalten, der schmale Kanäle mit relativ großer Länge und hohem Aspektverhältnis enthält. Ein solcher Körper ist insbesondere zur anisotropen Leitung von insbesondere Licht, Strom oder Wärme geeignet, sofern eine prinzipiell leitfähige Keramik verwendet wird. Möglich ist es auch, diesen Körper nochmals vertikal zu den Kanälen in kleinere Körper zu zerteilen, die dann jeweils identische Mikrostruktur aufweisen. Zur anisotropen Leitung von Flüssigkeiten oder Gasen sind die diskreten Kanäle im Körper als Bereiche niedrigerer Dichte und damit höherer Porosität gegenüber den übrigen Bereichen ausgebildet.

[0019] Die Erfindung ist für jede Art von Keramik geeignet, da prinzipiell für jede Keramikart Sinterhilfsmittel bekannt sind. Diese sind oft für einzelne Keramiktypen spezifisch. Da eine Vielzahl von Keramiktypen und Sinterhilfsmitteln bekannt ist, soll hier auch nur eine beispielhafte Aufzählung genügen. Eine Zusammenstellung von gebräuchlichen Sinterhilfsmitteln für bestimmte Keramiktypen samt vorgeschlagener Konzentration ist beispielsweise in der folgenden Tabelle angegeben:

Keramik	Dotierstoff bzw. Sinterhilfsmittel	Konzentration (in Gew.-%)
Al ₂ O ₃	Mg	0.025
BaTiO ₃	Nb, Co, La, W	0.5-1.0
CeO ₂	Y, Nd, Ca	3-5
SiC	(B+C)	0.1 (B), 0.1 (C)
Y ₂ O ₃	Th, Zr, Ti, Si Ce	0,1-5
ZnO	Al	0.02
ZrO ₂	Y	6-10

[0020] Bezüglich der Wirkungsweise von Sinterhilfsmitteln sind verschiedene Mechanismen bekannt. Prinzipiell be-

schleunigt die Zugabe von Sinterhilfen die Verdichtung der Pulverkörper zur Keramik, zum Beispiel durch Unterdrückung des Kornwachstums in der Verdichtungsphase, Erhöhung der Leerstellendiffusionsrate oder durch Bildung von Flüssig- oder Sekundärphasen.

[0021] Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und der dazugehörigen, nicht maßstabsgetreuen sieben Figuren näher erläutert.

[0022] Die Fig. 1 bis 4 zeigen anhand schematischer Querschnitte verschiedene Verfahrensstufen bei der Herstellung keramischer Körper mit Mikrostruktur.

[0023] Fig. 5 zeigt einen weiteren keramischen Körper in perspektivischer Darstellung, während

[0024] Fig. 6 und 7 in perspektivischer Darstellung die Herstellung eines massiven keramischen Körpers mit aufwendiger Mikrostruktur zeigen.

Ausführungsbeispiele

[0025] Im ersten Ausführungsbeispiel soll ein Körper aus einer Leuchtstoffkeramik hergestellt werden, der definierte Bereiche hoher Transparenz besitzt. Dazu werden polymergebundene Folien 1 beispielsweise aus dem Oxidpulver $(y_x \text{Gd}_{1-x})_2\text{O}_3$: Eu ohne Zugabe von Sinterhilfsmittel gezogen. Die Dicke der Einzelfolien beträgt zwischen 10 und 1000 μm und insbesondere zwischen 30 und 500 μm . Die Fläche der Grünfolien kann zwischen 0,1 cm^2 und 1 m^2 , insbesondere zwischen 1 cm^2 und 0,1 m^2 gewählt werden. Die Gründichte beträgt zwischen 10 und 60 Prozent, insbesondere zwischen 30 und 50 Prozent. Der Binder besteht beispielsweise aus PMMA-Ester (Polymethylmethacrylat). Auf die Folien 1 wird nun Sinterhilfsmittel 2 strukturiert aufgebracht. Für die gewählte Leuchtstoffkeramik ist als Sinterhilfsmittel insbesondere Magnesiumoxid MgO oder Titandioxid TiO_2 geeignet. Das Aufbringen des Sinterhilfsmittels erfolgt dabei vorzugsweise nicht über die (festen) Oxide, sondern insbesondere über metallorganische Vorläuferverbindungen. Diese werden in Form ihrer Lösungen in geeigneten Lösungsmitteln in flüssiger Form auf die Grünfolien 1 aufgebracht. Als Aufbringverfahren sind Druckverfahren geeignet, insbesondere solche, welche von Tintenstrahl Druckverfahren bekannt sind. Geeignete Vorläuferverbindungen sind beispielsweise Tetrabutylorthotitanat, Magnesiummethylat oder Magnesiumacetat.

[0026] Das Sinterhilfsmittel wird strukturiert in Form eines Musters aufgebracht, dessen Strukturbreite zwischen 10 und 500 μm und insbesondere zwischen 50 und 200 μm gewählt wird. Der Strukturabstand beträgt zwischen 15 μm und 1 mm und insbesondere zwischen 50 und 500 μm . In der Fig. 1 ist eine solche mit Sinterhilfsmittel 2 bedruckte Grünfolie 1 im schematischen Querschnitt dargestellt, bei der das aufgedruckte Sinterhilfsmittel in Form erhabener Strukturen dargestellt ist. Ein flüssig aufgebracht Sinterhilfsmittel dagegen kann vollständig in die Grünfolie eindringen.

[0027] Anschließend wird die Grünfolie bei Temperaturen zwischen 1400 und 2000°C an Luft, in sauerstoffhaltiger Atmosphäre oder im Vakuum gesintert. Bevorzugte Sintertemperaturen liegen zwischen 1500 und 1700°C.

[0028] Fig. 2 zeigt den keramischen Körper 5, der nach dem Sintern erhalten wird. In den Bereichen, wo strukturiert Sinterhilfsmittel 2 aufgedruckt wurde, weist der keramische Körper 5 Bereiche 4 von relativ hoher Dichte und Bereiche 3 relativ dagegen niedrigerer Dichte auf. So können die Bereiche 3 mit relativ geringerer Dichte 5 Prozent Porosität aufweisen und damit eine ca. 4 x höhere Porosität besitzen als die Bereiche 4 mit höherer Dichte und einer Porosität von beispielsweise 1,2 Prozent.

[0029] Die Schärfe der Strukturen bzw. die Abgrenzung der Bereiche unterschiedlicher Dichte voneinander ist abhängig von dem gewählten Sinterhilfsmittel. Mit titanhaltigem Sinterhilfsmittel werden besonders starke Veränderungen im Bereich des aufgedruckten Sinterhilfsmittels erzielt, da es gegenüber magnesiumhaltigen Sinterhilfsmitteln eine bessere Sinteraktivität zeigt. Da außerdem die Diffusion von Titanoxid während der Sinterung geringer ist, werden damit besonders scharf abgegrenzte Bereiche unterschiedlicher Dichte erhalten.

[0030] Für den im ersten Ausführungsbeispiel hergestellten keramischen Körper 5 aus Leuchtstoffkeramik ist primär nicht eine Mikrostrukturierung durch Bereiche unterschiedlicher Dichte sondern vielmehr die damit verbundene, unterschiedliche Porenmenge für bestimmte Anwendungen interessant. Mit der Porenmenge eng verknüpft ist die Transparenz der Leuchtstoffkeramik 5, die nicht nur von der Anzahl der Poren sondern auch von der Größe der Poren abhängig ist. Da das Licht in der Leuchtstoffkeramik 5 an jeder Pore gestreut wird, nimmt die Transparenz der Keramik mit zunehmender Porenanzahl ab. Bei gleicher Porosität, die sich als Volumenanteil der Poren in der Keramik bestimmt, besitzt eine Keramik, die mehr kleine Poren aufweist, eine geringere Transparenz als eine Keramik mit weniger aber dafür größeren Poren. Da die Mikrostrukturierung des keramischen Körpers 5 aus Leuchtstoffkeramik vorzugsweise eine Differenzierung bezüglich der Transparenz erzeugen soll, wird das Sinterhilfsmittel und der Sinterprozeß vorzugsweise so gestaltet, daß weniger und dafür größere Poren in den mit Sinterhilfsmittel 2 bedruckten Bereichen entstehen. Dies läßt sich beispielsweise mit höheren Sinterdauern erreichen. Auch erzeugt Magnesiumoxid als Sinterhilfsmittel größere Poren als Titanoxid.

[0031] Fig. 3 zeigt eine Modifizierung des Verfahrens, mit dessen Hilfe dickere keramische Körper erzeugt werden können. Dazu werden mehrere Grünfolien 1 in gleicher Weise mit Sinterhilfsmittel 2 strukturiert bedruckt, wie dies bereits anhand von Fig. 1 dargestellt wurde. Anschließend werden mehrere der bedruckten Folien bündig übereinander gestapelt, so daß die Strukturen 2 des aufgedruckten Sinterhilfsmittels deckungsgleich übereinander zu liegen kommen. Die Anzahl der Folienlagen wird dabei zwischen 2 und 50 gewählt und insbesondere zwischen 5 und 25. Das Laminieren kann mit Hilfe zusätzlich aufgetragenen Binders unterstützt werden. Ausreichend ist es jedoch, die bedruckten Folien einfach zu stapeln und unter Druck und leicht erhöhter Temperatur miteinander zu verpressen. Das Sintern des laminierten Stapels kann unter denselben Bedingungen wie das Sintern der Einzelfolien erfolgen.

[0032] Fig. 4: Nach dem Sintern wird aus dem Folienstapel ein monolithischer, keramischer Körper 5 erhalten, der Bereiche 4 mit einer gegenüber den übrigen Bereichen 3 relativ hoher Dichte aufweist. Im Unterschied zu keramischen Körpern, die aus einzelnen bedruckten Grünfolien erhalten werden, weisen die auf diese Weise hergestellten Strukturen ein höheres Aspektverhältnis auf, das in Abhängigkeit von der Anzahl der laminierten Einzelfolien bis ca. 50 betragen kann.

[0033] In einem weiteren, von den ersten beiden Ausführungsbeispielen grundsätzlich verschiedenen Verfahren werden erneut Grünfolien 6 zum Beispiel aus dem Oxidpulver $(Y, Gd_{1-x})_2O_3$: Eu gezogen. Zusätzlich werden auf gleiche Weise Grünfolien 7 hergestellt, bei denen im keramischen Schlicker bereits homogen ein Sinterhilfsmittel verteilt ist. Beispielsweise werden dem keramischen Schlicker dazu ca. 1000 ppm Magnesiumacetat $Mg(OC_2H_5)_2$ zugesetzt. Die Dicke der Grünfolien 6 und 7 beträgt zwischen 10 und 1000 μm und wird insbesondere zwischen 30 und 500 μm gewählt. Die Fläche der einzelnen Folien beträgt zwischen 0,1 cm^2 und 1 m^2 und wird insbesondere zwischen 1 cm^2 und 0,1 m^2 gewählt. Die Gründichte beträgt zwischen 60 Prozent und 10 Prozent und insbesondere zwischen 30 und 60 Prozent. Als Binder wird vorzugsweise Polyvinylalkohol verwendet. Unterschiedliche Grünfolien 6 und 7 werden nun alternierend zu einem Stapel aufgeschichtet und laminiert. Die Anzahl der Grünfolien im Stapel beträgt zwischen 3 und 10000 und insbesondere zwischen 50 und 1000. Anschließend wird der Stapel zwischen 1400 und 2000°C an Luft, in sauerstoffhaltiger Atmosphäre oder im Vakuum gesintert. Bevorzugte Sintertemperaturen liegen zwischen 1500 und 1700°C.

[0034] Es wird ein keramischer Körper mit Schichtstruktur erhalten, der alternierend Schichten mit höher und niedrigerer Dichte aufweist. Dieser keramische Körper zeichnet sich durch einen besonders hohen Eigenschaftsgradienten an den Grenzen der unterschiedlichen Schichten auf, besitzt also eine scharf strukturierte Mikrostruktur. Da sich die Einzelschichten bzw. die unterschiedlichen Bereiche unterschiedlicher Dichte des monolithischen keramischen Körper durch ihre Transparenz gegenüber sichtbarem Licht unterscheiden, kann der keramische Körper zur Herstellung eines eindimensionalen Strahlendetektorarrays (Detektorzeile) für hochenergetische Strahlung eingesetzt werden. Durch Absorption von hochenergetischer Strahlung innerhalb des keramischen Körpers erzeugtes Lumineszenzlicht läßt sich aufgrund der unterschiedlichen Transparenz der Schichten überwiegend innerhalb der transparenteren Schichten durch den keramischen Körper (Leuchtstoffkörper) leiten. So bleibt die eindimensionale Ortsinformation über den Ort der Absorption der hochenergetischen Strahlung erhalten. Das Lumineszenzlicht kann an der transparenten Schicht des keramischen Körpers nachgewiesen werden, innerhalb der die Absorption der hochenergetischen Strahlung erfolgt ist. Für die Verwendung als Strahlenwandlerarray kann der monolithische, keramische Körper durch Zersägen vertikal zu den Schichtebenen in kleinere Körper mit identischer Mikrostruktur zerteilt werden. Eine Oberflächenvergütung und Beschichtung mit reflektierenden Schichten kann sich anschließen.

[0035] Fig. 6: In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird der in Fig. 5 dargestellte, laminierte Folienstapel vor dem Sintern vertikal zu den Schichtebenen in mehrere gleichartige Platten mit identischer Schichtstruktur (Streifenmuster) aufgeteilt (siehe zum Beispiel die in Fig. 5 angedeutete Schnittlinie SL). Mehrere solcher Platten 8 mit Streifenmuster können nun alternierend mit kompletten Grünfolien 6 oder 7 (mit oder ohne) Sinterhilfsmittel zu einem weiteren Folienstapel 9 laminiert werden. Dieser wird in analoger Weise zu einem monolithischen, keramischen Körper gesintert, der eine Mikrostruktur in Form eines nun zweidimensionalen Musters aufweist. Der ähnlich wie der in Fig. 7 dargestellte Stapel 9 ausgebildete keramische Körper weist nun feine Kanäle 10 auf, die eine gegenüber den übrigen Bereichen des Stapels höhere Dichte und damit höhere Transparenz aufweisen. Diese Kanäle 10 durchziehen den ganzen keramischen Körper und sind vollständig gegeneinander getrennt, das heißt, jeder Kanal ist ganzseitig von Keramik mit relativ niedrigerer Dichte umgeben. Dieser keramische Körper läßt sich zur Herstellung eines zweidimensional auflösenden Strahlenwandlerarrays verwenden. Im keramischen Körper 9 erzeugtes Lumineszenzlicht wird nun nicht nur parallel zu den Schichten sondern parallel zu den Kanälen 10 durch den Körper 9 geleitet, wobei die zweidimensionale Ortsinformation, also der Ort der Absorption der höherenergetischen Strahlung, erhalten bleibt.

[0036] Obwohl die Erfindung in den Ausführungsbeispielen nur anhand von Leuchtstoffkeramik erläutert wurde, läßt sie sich doch prinzipiell mit jeder Sorte von Keramik durchführen, für die Sinterhilfsmittel bekannt sind. Dabei können keramische Körper erhalten werden, deren Mikrostrukturierung nicht nur bezüglich unterschiedlicher Dichte sondern auch bezüglich weiterer, keramiktypischer Eigenschaften erfolgt ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Körpers (5) mit Mikrostruktur, bei dem erste Bereiche (4) höherer Dichte durch Zugabe eines Sinterhilfsmittels (2) zu einer ungesinterten Keramik (1) definiert werden, bei dem zweite Bereiche niedriger Dichte durch Nichtzugabe von Sinterhilfsmittel vorgesehen werden, bei dem die ungesinterte Keramik (1, 2), in der die genannten ersten und zweiten Bereiche definiert sind, zum keramischen Körper (5) gesintert wird, und bei dem sich nach dem Sintern im keramischen Körper dort, wo Sinterhilfsmittel zugegeben wurde, Bereiche (4) mit einer gegenüber den übrigen Bereichen (3) höheren Dichte ausbilden, die die Mikrostruktur darstellen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Zugabe des Sinterhilfsmittels durch Aufdrucken (2) auf keramische Grünfolien (1) erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem mehrere keramische Grünfolien (1) in gleicher Weise mit Sinterhilfsmittel (2) bedruckt werden und durch bündiges Übereinanderstapeln, Laminieren und gemeinsames Sintern in einen monolithischen, dickeren Körper (5) überführt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem homogene, keramische Grünfolien (6, 7) ohne und mit homogen verteiltem Sinterhilfsmittel hergestellt werden, in gewünschter Weise und Reihenfolge übereinander gestapelt, laminiert und durch gemeinsames Sintern in einen monolithischen, dickeren Körper überführt werden, und bei dem sich die Mikrostruktur eindimensional durch die Reihenfolge von Schichten mit höherer und niedrigerer Dichte ergibt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem die gestapelten Grünfolien (6, 7) nach dem Laminieren vertikal zu den Folienebenen in ein Streifenmuster aufweisende Platten (8) zerteilt werden, bei dem mehrere solcher Platten (8) mit gleichem oder unterschiedlichem Streifenmuster in Abwechslung mit homogenen Grünfolien (6) zu einem zweiten Stapel (9) verbunden und laminiert werden, und bei dem dieser zweite Stapel durch Sintern in den keramischen Körper überführt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem der Körper vertikal zu den Folienebenen in kleinere Körper mit identischer Mikrostruktur zerteilt wird.
7. Verwendung eines nach einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellten Körpers mit Mikrostruktur für ortsauflösende Strahlungsdetektoren.
- 5 8. Verwendung eines nach einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellten Körpers mit Mikrostruktur zur anisotropen Leitung von Licht, Strom oder Wärme.
9. Verwendung eines nach einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellten Körpers mit Mikrostruktur als Ultraschall-Sender oder -Empfänger.
- 10 10. Verwendung eines nach einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellten Körpers mit Mikrostruktur zur anisotropen Leitung von feindosierten Gasen und Flüssigkeiten.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG 1

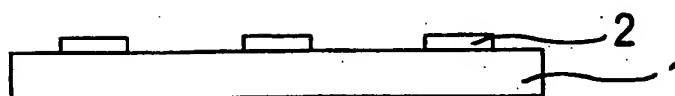


FIG 2

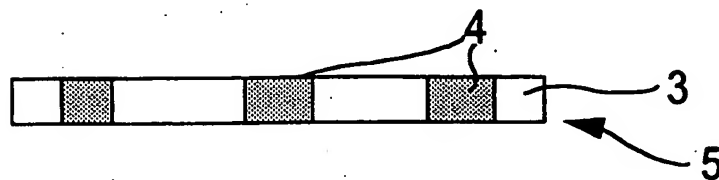


FIG 3

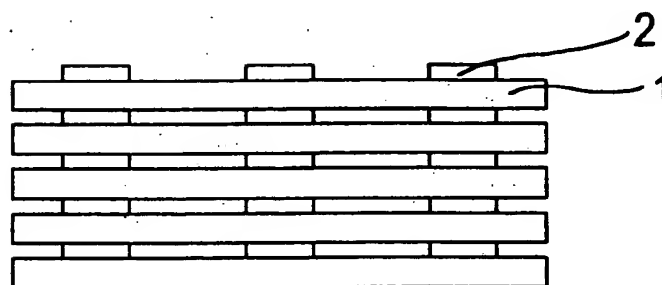


FIG 4

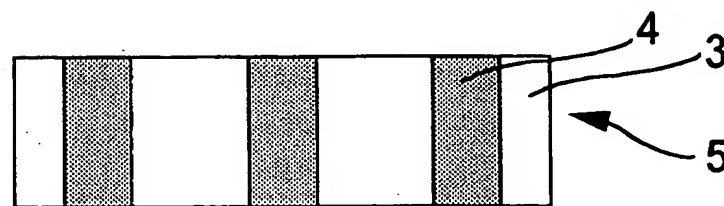


FIG 5

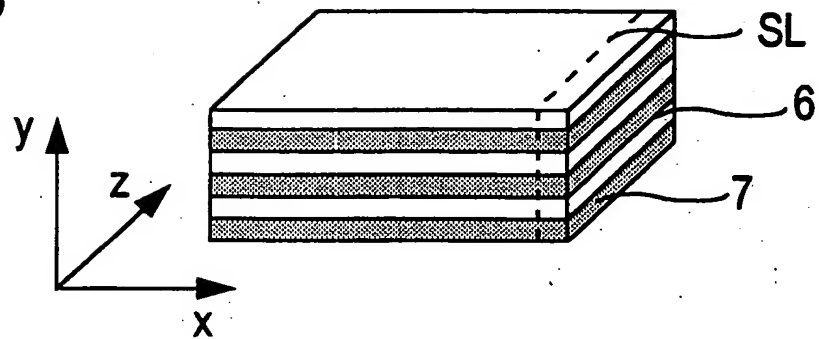


FIG 6

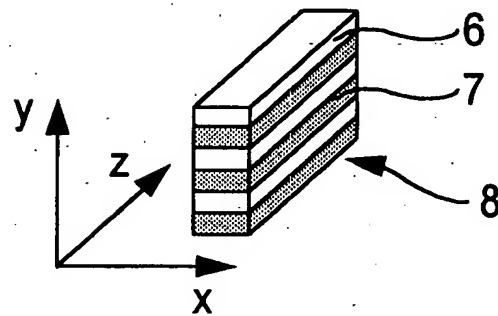
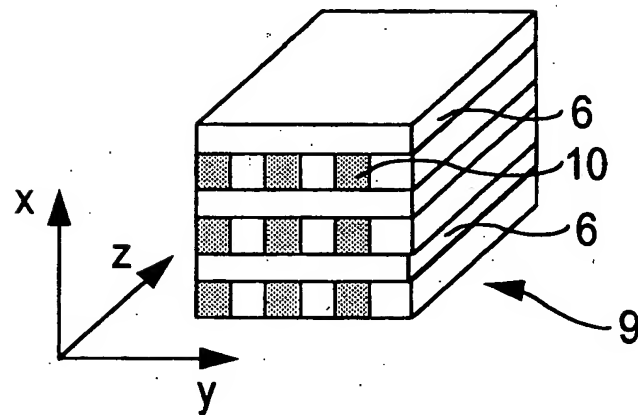


FIG 7



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**